

## ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛИНЗОВЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЕЙ

В.В.Кузнецова, М.А.Проскурнин, Д.С.Руделев, А.П.Смирнова, С.Н.Бендрышева  
 Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова, химический факультет  
 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 3  
[verkuz@analyt.chem.msu.ru](mailto:verkuz@analyt.chem.msu.ru)  
<http://tls-msu.narod.ru/>

Поступила в редакцию 28 декабря 2001 г.

При термолинзовых измерениях в системах окислитель (бромат- или периодат-ионы) – органический восстановитель (ароматические амины или фенолы) – катализатор (ионы ванадия) – активатор (фенолы, оксикислоты) проявляются специфические эффекты, непосредственно связанные с природой термолинзового эффекта, прежде всего с изменением термооптических и коллоидных свойств среды. Показана возможность использования данных эффектов (измерение термооптических характеристик, автоускорение коагуляции коллоидных растворов продуктов реакции в зоне развития термолинзы, изменение периода конвекционных колебаний термолинзового сигнала и др.) для определения компонентов реакций на уровне следовых количеств. В отличие от традиционных спектрофотометрических измерений, термолинзовая спектрометрия позволяет проводить одновременное определение компонентов смесей за счет появления новых аналитических сигналов.

### PECULIARITIES OF A HYPHENATION OF THERMAL LENS SPECTROMETRY AND KINETIC METHODS OF ANALYSIS IN ANALYTICAL INVESTIGATIONS

V.V.Kuznetsova, M.A.Proskurnin, D.S.Rudelev, A.P.Smirnova, S.N.Bendrysheva

The studies of model indicator reactions of oxidation of aniline and phenols with halogenate ions by thermal lensing showed that, apart from an increase in the sensitivity of photometric measurements, the signal is determined by a change in colloidal (and, hence, thermo-optical) properties of the medium in the course of the reaction. It is proposed to use the ratio of thermal lens signal to absorbance, convection period, the slope and induction period of coagulation curves for monitoring reactions and determining their components.

The aim of this study was to investigate the possibilities of a combination (and a hyphenation) of thermal lens spectrometry and kinetic methods of analysis by the developing procedures using model indicator systems.

**Кузнецова Вера Владимировна** – младший научный сотрудник химического ф-та МГУ.

Область научных интересов: термолинзовая спектрометрия, методы молекулярной абсорбционной спектроскопии, кинетические методы анализа, математическая обработка результатов, анализ лекарственных препаратов, физико-химические исследования.

Автор 25 опубликованных работ.

**Проскурнин Михаил Алексеевич** – кандидат химических наук, научный сотрудник, руководитель группы термолинзовой спектрометрии химического ф-та МГУ.

Область научных интересов: методы лазерной термооптической и фототермической спектрометрии, комплексообразование переходных металлов в растворах, анализ следов, математическая обработка результатов анализа, методы проточного анализа и хроматографии, сорбция, экстракция.

Автор 80 опубликованных работ.

**Руделев Дмитрий Сергеевич** – аспирант III года химического ф-та МГУ.

Область научных интересов: термолинзовая спектрометрия, методы молекулярной абсорбционной спектроскопии, коллоидная химия, физико-химические исследования наносистем.

Автор 10 опубликованных работ.

**Смирнова Аделина Петровна** – аспирант II года химического ф-та МГУ.

Область научных интересов: термолинзовая спектрометрия, методы молекулярной абсорбционной спектроскопии, экстракция, кинетические методы.

Автор 5 опубликованных работ.

**Бендрышева Светлана Николаевна** – аспирант I года химического ф-та МГУ.

Область научных интересов: термолинзовая спектрометрия, методы молекулярной абсорбционной спектроскопии, капиллярный электрофорез, хроматографические методы анализа.

Автор 8 опубликованных работ.



За последние годы арсенал аналитической химии пополняется новыми методами. Важной особенностью большинства из них является то, что они используют богатый теоретический и экспериментальный опыт своих "предшественников", в то же время предоставляя и новые возможности. Одним из подобных примеров можно считать лазерную термооптическую (фототермическую) спектроскопию. Под этим термином понимают способы оптического молекулярного абсорбционного анализа, основанные на эффекте изменения оптических характеристик среды в результате процессов теплопереноса, вызванных поглощением электромагнитного излучения. Известно, что при взаимодействии электромагнитного излучения со средой часть поглощенной энергии превращается в тепло, распространяющееся за счет теплопроводности. При нагревании меняются физические и физико-химические характеристики среды, такие как плотность, теплоемкость, теплопроводность, вязкость и др. Это, в свою очередь, приводит к изменению оптических характеристик (показателя преломления, коэффициента поглощения и т. п.). Изменение характеристик зависит от температуры, то есть от интенсивности излучения и количества поглощающих частиц. Собственно, данный эффект и носит название термооптического.

Среди термооптических методов наибольшее распространение в аналитической практике получила термолинзовая спектрометрия (ТЛС), так как она обладает достаточной простотой аппаратного оформления и вместе с тем высокой инструментальной чувствительностью, позволяющей определять содержание различных веществ до  $10^{-11}$  –  $10^{-9}$  моль/л [1 – 4].

Сочетание термолинзовой спектрометрии и кинетических методов анализа весьма эффективно для каждого из вышеперечисленных методов анализа в отдельности. Традиционно термолинзовая спектроскопия считается методом фотометрическим, т.к. аналитический сигнал термолинзы пропорционален оптической плотности раствора [2, 4]. В результате термолинзовые измерения обеспечивают кинетическим методам высокую чувствительность, что прежде всего приводит к снижению пределов обнаружения существующих спектрофотометрических методик [5 – 11]. В свою очередь, по аналогии с традиционной спектрофотометрией и другими методами, кинетические методы анализа значительно улучшают воспроизводимость определений по сравнению с равновесными измерениями [12]. Создание кинетических термолинзовых методов уже показало

себя перспективным, и на основании данного подхода разработан ряд высокочувствительных методик определения фенолов, ванадия (V) и некоторых лекарственных препаратов [5 – 11]. Кроме этого, сочетание кинетических методов анализа и термолинзовых измерений делает возможным определение физико-химических характеристик аналитических реакций (определение констант скорости, энергии активации, псевдопорядков реакции по компонентам) [6 – 8], уточнение механизмов реакций [6, 8] и изучение колебательной кинетики [5, 10, 11].

Однако наиболее интересным является вопрос: что принципиально нового можно получить при сочетании обоих методов? Иными словами, существуют ли возможности термолинзовой спектрометрии более широкие, чем просто приема высокочувствительного детектирования в кинетических методиках. Цель данной работы заключалась в изучении новых возможностей термолинзово-кинетических методов определения, связанных со специфическими эффектами, появляющимися в термооптических экспериментах. В качестве модельных индикаторных систем выбрали реакции окисления анилина бромат-ионами и фенолов периодат-ионами, поскольку для них получены надежные данные термолинзовых экспериментов [5 – 7, 10, 11].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

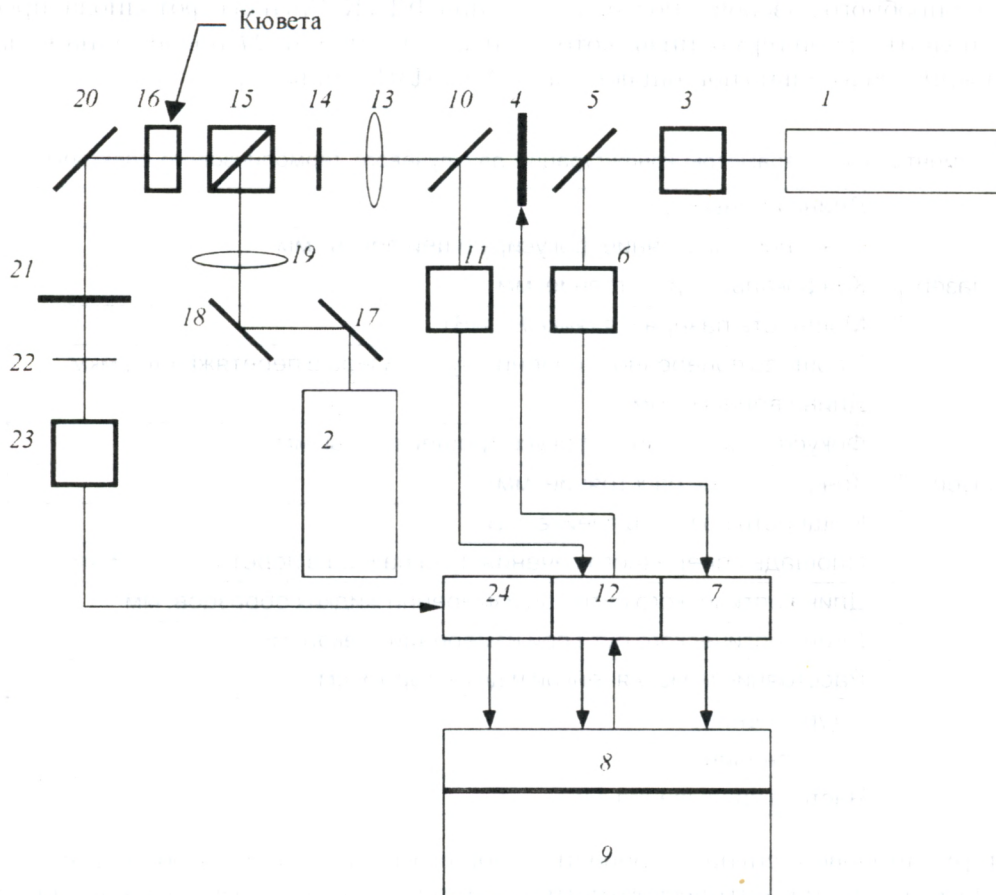
**Реагенты и растворители.** В работе использовали: метаванадат калия, х.ч.,  $1,25 \cdot 10^{-2}$  М раствор (в расчете на ванадий); бромат калия, ч.ч., 0.4 М раствор; периодат натрия, х.ч., 0.2 – 0.4 М растворы; пирогенфосфат калия, ч.ч., 1.5 М раствор;  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , ч.ч., 5 М раствор; сульфат анилина, ч.ч., 0.2 М раствор; фенол, ч.ч., 0.01 – 0.02 М растворы; резорцин, ч.д.а., 0.1 – 1.0 М растворы; о-крезол, ч.ч., 0.01 – 0.02 М растворы; пирокатехин, ч.ч., 0.01 – 0.02 М растворы; 8-оксихинолин, ч.ч., 0.01 М раствор 1 М  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; этанол, ректификат (очищали двукратной перегонкой,  $t_{\text{кип}} = 78.4^\circ\text{C}$ ). Сульфат анилина, 8-оксихинолин и фенолы предварительно очищали перекристаллизацией из воды и абсолютного этанола, соответственно, согласно методикам [13 – 15]. Исходные растворы готовили растворением точной навески в бидистиллированной воде (омическое сопротивление 5 МОм), содержание металлов –  $5 \cdot 10^{-9}\%$  Cu,  $2 \cdot 10^{-9}\%$  Fe – установлено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Растворы с меньшими концентрациями получали соответствующим разбавлением исходных.

**Аппаратура и техника эксперимента.** Блок-



схема двухлазерного термолинзового спектрометра [16] приведена на рис. 1. Термолинза индуцируется в кювете излучением  $\text{Ar}^+$  ионного лазера 1 Innova 90-6 (Coherent, США) с длиной волны ге-

нерации 488.0 ( $\text{TEM}_{00}$ -мода,  $P_{\text{max}} = 800$  мВт). В качестве зондирующего лазера 2 использовали He-Ne лазер SP-106-1 (Spectra Physics, США),  $\lambda = 632.8$  нм ( $\text{TEM}_{00}$ -мода,  $P_{\text{max}} = 10$  мВт).



**Рис. 1.** Блок-схема двухлазерного термолинзового спектрометра: 1 – индуцирующий лазер; 2 – пробный лазер; 3 – вращатель поляризации; 4 – модулятор; 5, 10, 14 – плоскопараллельные пластинки; 6, 11, 23 – фотодиоды типа ФД-7К; 7, 24 – усилители; 8 – плата АЦП-ЦАП; 9 – компьютер типа IBM PC/AT; 12 – блок синхронизации детектирующей системы; 13, 19 – кварцевые фокусирующие линзы; 15 – призма Глана; 16 – кювета; 17, 18, 20 – дихроичные зеркала; 21 – стеклянный светофильтр типа КС-11; 22 – диафрагма (диаметр 2 мм)

Характеристики спектрометра сведены в табл. 1. Исходная плоскость поляризации излучения обоих лазеров – вертикальная. После вращателя поляризации 3 (модель 310А, Spectra Physics, США) излучение индуцирующего лазера горизонтальной поляризации проходит через механический модулятор (прерыватель) 4. Часть энергии луча отводят пластинкой 5 на фотодиод контроля мощности 6 типа ФД-7К. Сигнал с фотодиода через усилитель 7, осуществляющий преобразование силы тока в напряжение, подается на 2-й канал платы аналого-цифрового и цифроаналогового преобразователя (АЦП-ЦАП) 8 установленной в компьютере типа IBM PC/AT 9. Для синхронизации системы детектирования с режимом работы модулятора часть энергии излучения ин-

дуцирующего лазера отводят при помощи пластинки 10 на фотодиод синхронизации 11. Сигнал поступает на блок синхронизации 12. Последний формирует синхрои́мпульс, совпадающий с моментом открытия прерывателя, который передается на плату АЦП-ЦАП компьютера. Этот импульс соответствует началу образования термолинзы в кювете и служит сигналом начала нового цикла считывания данных. Управление прерывателем осуществляется компьютером через плату АЦП-ЦАП 8 и блок синхронизации 12. Луч индуцирующего лазера, сфокусированный линзой 13 (фокусное расстояние 300 мм), проходит через плоскопараллельную пластинку 14 (используется для тонкой юстировки сведения лучей в кювете), призму Глана 15 и направляется в кювету 16. Луч пробного

(зондирующего) лазера через систему зеркал 17 и 18 и фокусирующую линзу 19 (фокусное расстояние 185 мм) попадает на призму Глана и, после отражения в ней, в кювету. Дихроичное зеркало 20 служит для предварительного разделения лучей индуцирующего и пробного лазеров и позволяет избавиться от дополнительной термолинзы, которая могла бы наводиться в сильно поглощающем

фильтре 21 из стекла типа КС-11. Луч He-Ne лазера, несущий информацию о поглощении света образцом, проходит через диафрагму 22 (диаметр 2 мм), находящуюся на оптической оси системы, и попадает на фотодиод регистрации сигнала 23 типа ФД-7К. Сигнал с фотодиода, преобразованный усилителем 24 подается на канал 1 платы АЦП-ЦАП компьютера.

Таблица 1

Экспериментальные параметры конфигурации двухлучевого термолинзового спектрометра

Индуктирующий лазер	Длина волны $\lambda_e$ , нм	488,0
	Фокусное расстояние фокусирующей линзы, мм	300
	Конфокальное расстояние, мм	19,5
	Мощность лазера в ячейке $P_e$ , мВт	40–180
	Площадь поперечного сечения луча лазера в перетяжке $(\omega_{e0})$ , мкм	60
Зондирующий лазер	Длина волны $\lambda_e$ , нм	632,8
	Фокусное расстояние фокусирующей линзы, мм	185
	Конфокальное расстояние, мм	3,1
	Мощность лазера в ячейке, мВт	3
	Площадь поперечного сечения луча лазера в перетяжке $(\omega_{e0})$ , мкм	25
Другие параметры	Длина оптического пути при измерении жидких образцов, мм	10,1
	Длина оптического пути при измерении стекол, мм	2
	Расстояние между ячейкой и детектором, см	120
	$m$ (уравнение)	2,0
	$V$ (уравнение)	3,1
	Частота прерывания, Гц	2,5

Измерения термолинзового сигнала проводили в кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 см. Для спектрофотометрических измерений использовали фотометр КФК-3 и спектрофотометр СФ-46. Для измерений на КФК-3 использовали кварцевые кюветы с  $l = 1, 3$  и 5 см, для измерений на СФ-46 — кварцевые кюветы с  $l = 1$  см.

**Обработка результатов.** Термолинзовые измерения представляют собой последовательность циклов включения-выключения индуцирующего лазера, дающую серию сигналов, вычисленных из уравнения

$$\theta = \frac{I_{\text{вкл}} - I_{\text{выкл}}}{I_{\text{вкл}}} \quad (1)$$

где  $I_{\text{вкл}}$  и  $I_{\text{выкл}}$  — интенсивности в центре зондирующего луча без термолинзы и при развившейся термолинзе, соответственно. Пересчет сигнала  $\theta$  в оптическую плотность  $A$  осуществляется с использованием уравнения [2, 4]:

$$\theta = \left( 1 - \frac{\theta}{2} \arctg \left( \frac{2mV}{1 + 2m + V^2} \right) \right)^2 - 1, \quad (2)$$

где  $V$  — расстояние между перетяжкой зондиру-

ющего луча и кюветой с образцом;  $m$  — соотношение площадей поперечного сечения зондирующего и индуцирующего лучей в образце. Величина аналитического сигнала  $\theta$  термолинзы определяется как

$$\theta = 2.303 E_0 P_e A = EA \quad (3)$$

где  $E$  — фактор чувствительности термооптических измерений (увеличение чувствительности по сравнению с традиционной спектрофотометрией);  $P_e$  — мощность лазерного излучения, индуцирующего термолинзу, с длиной волны  $\lambda_e$ ;  $A$  — оптическая плотность. Теоретическое значение фактора увеличения чувствительности в используемых средах, нормированное на лазерную мощность, рассчитывали как

$$E_0 = - \frac{dn/dT}{k\lambda_e} \quad (4)$$

где  $dn/dT$  — температурный градиент показателя преломления;  $k$  — коэффициент теплопроводности среды. Экспериментальное значение факторов чувствительности  $E_0$  и  $E$  определяли из уравнения.



Рост температуры в образце за счет термооптического эффекта рассчитывали по уравнению

$$\Delta T = \frac{P_e A}{4\pi k} \sqrt{\sin^2\left(\frac{\psi t_c}{2}\right) + c i^2 \left(\frac{\psi t_c}{2}\right)} \quad (5)$$

где  $\psi$  — частота прерывателя;  $t_c$  — характеристическое время развития термолинзы;

$$t_c = -\frac{\omega_{0c}^2}{4D} \quad (6)$$

где  $\omega_{0c}$  — радиус индуцирующего луча в перетяжке;  $D$  — коэффициент температуропроводности среды, а  $\text{si}(x)$  и  $\text{ci}(x)$  представляют собой интегралы функций  $-\sin(t)/t$  и  $-\cos(t)/t$  от  $x$  до  $+\infty$  соответственно [4].

**Методики.** Общая последовательность пробоподготовки при термолинзовом детектировании заключается в следующем. Предварительно смешивают все компоненты реакционной смеси (кроме окислителя). Начало реакции фиксируют секундомером в момент прибавления первой капли окислителя (бромат- или периодат-ионов) к реакционной смеси. После того как окислитель добавлен полностью, энергично перемешивают раствор и аккуратно переливают содержимое в фотометрическую кювету, которую устанавливают в кюветное отделение термолинзового спектрометра. Измеряют термолинзовый сигнал начиная с 40 с после начала отсчета времени.

**Методика 1. Определение ванадия (V) в системе анилин-бромат.** К аликвоте определяемого раствора, содержащего ионы ванадия (V), добавляют 0.1 мл 5 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0.1 мл 1.5 М раствора  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 0.25 мл 0.2 М раствора сульфата анилина и 0.08 мл 0.01 М раствора 8-оксихинолина или 0.2 мл 0.0125 М пирокатехина, доводят объем раствора до 4.63 мл бидистиллированной водой, раствор перемешивают энергичным встряхиванием пробирки, прибавляют к нему 0.37 мл 0.4 М раствора  $\text{KBrO}_3$  и измеряют термолинзовый сигнал при  $\lambda_c = 488.0$  нм.

**Методика 2. Определение 8-оксихинолина и пирокатехина как активаторов каталитической активности ванадия (V) в системе анилин-бромат.** К аликвоте определяемого раствора добавляют 0.2 мл  $1.25 \cdot 10^{-6}$  М (для определения 8-оксихинолина) или 0.4 мл  $1.25 \cdot 10^{-6}$  М (для определения пирокатехина) раствора ванадия (V), добавляют 0.1 мл 5 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0.1 мл 1.5 М раствора  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , 0.25 мл 0.2 М раствора сульфата анилина, доводят объем раствора до 4.63 мл бидистиллированной водой, раствор перемешивают, прибавляют к нему 0.37 мл 0.4 М раствора  $\text{KBrO}_3$  и измеряют термолинзовый сигнал при  $\lambda_c = 488.0$  нм.

**Методика 3. Одновременное определение резорцина и пирокатехина в системе анилин-бромат.** К аликвоте определяемого раствора добавляют 0.6 мл  $1.25 \cdot 10^{-4}$  М раствора, содержащего ионы ванадия (V), 0.2 мл 5 М раствора  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 0.2 мл 1.5 М раствора  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , доводят объем раствора до 3.5 мл бидистиллированной водой, раствор перемешивают, прибавляют 1.5 мл 0.4 М  $\text{KBrO}_3$  и измеряют термолинзовый сигнал при  $\lambda_c = 488.0$  нм.

**Методика 4. Исследование окисления фенолов периодат-ионами.** В пробирку помещают 0.5 мл исследуемого раствора фенола ( $1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-3}$  М для фенола, резорцина и *o*-крезола и  $1 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-4}$  М для пирокатехина), доводят объем раствора до 5.0 мл бидистиллированной водой, раствор перемешивают, прибавляют к нему 5.0 мл раствора 0.2 М периодата натрия и измеряют термолинзовый сигнал при  $\lambda_c = 488.0$  нм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектрофотометрические исследования показывают, что реакции анилинов и фенолов с галогенат-ионами, в частности окисление анилина бромат-ионами [12] и фенолов периодат-ионами [17, 18], характеризуются высокой чувствительностью и хорошей воспроизводимостью аналитического фотометрического определения. Эти реакции используют как для термолинзового определения их компонентов (катализаторов, активаторов, исходных реагентов) [5–7, 9–11], так и для определения физико-химических параметров реакции [6, 7].

При переходе к термолинзовым измерениям в этих индикаторных системах наблюдаются новые явления, связанные, прежде всего, с температурными эффектами и сильной зависимостью термолинзового сигнала от термооптических характеристик среды: теплопроводности, плотности, теплоемкости, показателя преломления и др. Многие из них могут быть использованы как новые аналитические сигналы. Исследованные индикаторные системы, наблюдаемые эффекты и аналитические сигналы представлены в табл. 2, а их взаимосвязь — на рис. 2. Можно выделить три группы источников аналитической информации: фотометрические (традиционный наклон начального участка кинетической кривой), термооптические (изменение термооптических характеристик среды, конвекционные колебания, автоускорение коагуляции коллоидных продуктов) и непосредственно зависящие от лазерного излучения (температурные эффекты и т.п.). В некоторых системах наблюдается люминесценция продуктов. Необходимо понять, можно ли про-



гнозировать, контролировать или использовать эти эффекты при разработке новых методов анализа. Ниже мы остановимся на каждом из пере-

численных эффектов и возможных аналитических приложениях более подробно.

Таблица 2

Эффекты, наблюдаемые при термолинзовом детектировании некоторых кинетических индикаторных реакций окисления органических соединений галогенат-ионами (бромат-, периодат-) и катализируемых ванадием (V)

ЭФФЕКТЫ	СИСТЕМЫ							
	Анилин, $\text{BrO}_3^-$	Анилин, $\text{BrO}_3^-$ , 8-оксихинолин	Анилин, $\text{BrO}_3^-$ , пирокатехин	Резорцин, $\text{BrO}_3^-$ , пирокатехин	Фенол, $\text{IO}_4^-$	О-крезол, $\text{IO}_4^-$	Пирокатехин, $\text{IO}_4^-$	Резорцин, $\text{IO}_4^-$
Линейность начального участка кинетической кривой	+	$\text{tg}\alpha$	+	$\text{tg}\alpha$	+	$\text{tg}\alpha$	+	$\text{tg}\alpha$
Образование коллоидного раствора продуктов реакции	+	$E$	+	$E$	+		$E$	—
Характер распределения коллоидных частиц	Во всем объеме образца	Во всем объеме образца	Во всем объеме образца	1. В зоне облучения 2. В зоне образования термолинзы 3. Во всем объеме образца	Во всем объеме образца		—	—
Осаждение коллоидных частиц на стенках кюветы	Слабое	Слабое	Слабое	1. Очень интенсивное 2. Интенсивное 3. Слабое	Слабое		—	—
Автоускорение коагуляции коллоидного раствора в лазерном луче	+	$\text{tg}\beta, t$	—	+	—		—	—
Образование люминесцирующих продуктов реакции	—	—	$I_{\text{люм}}$	—				
Характер колебаний термолинзового сигнала	Слабые, с растущим периодом $T_{\text{конв}}$	Слабые, с растущим периодом $T_{\text{конв}}$	Слабые, с растущим периодом $T_{\text{конв}}$	Слабые, с растущим периодом $T_{\text{конв}}$	Интенсивные, с постоянным периодом $T_{\text{конв}}$	Слабые, с постоянным периодом $T_{\text{конв}}$	Интенсивные, с растущим периодом $T_{\text{конв}}$	—
Воспроизводимость кинетических кривых	+	+	+	+	±	±	±	+

Примечание. Знак "±" означает, что эффект воспроизводим не строго.

Прежде всего, стоит рассмотреть нагрев среды за счет термолинзового эффекта. При выбранном режиме работы термолинзового спектрометра (табл. 1) общий рост температуры реакции (уравнение) вследствие термооптических эффек-

тов составляет  $0.050 \pm 0.001$  К, то есть максимальный рост скорости реакций за счет нагрева лазерным лучом составляет 0.03 – 0.09 %. Иными словами, прямое воздействие термолинзового эффекта в рассматриваемых условиях может



быть признано незначимым. Отметим, что проблема температурного воздействия термолинзы на протекание реакции и возможность прямого термооптического мониторинга кинетических

измерений весьма интересна, и в последнее время появляются работы, направленные на ее решение [19]. Однако в рамках данной работы мы на ней останавливаться не будем.

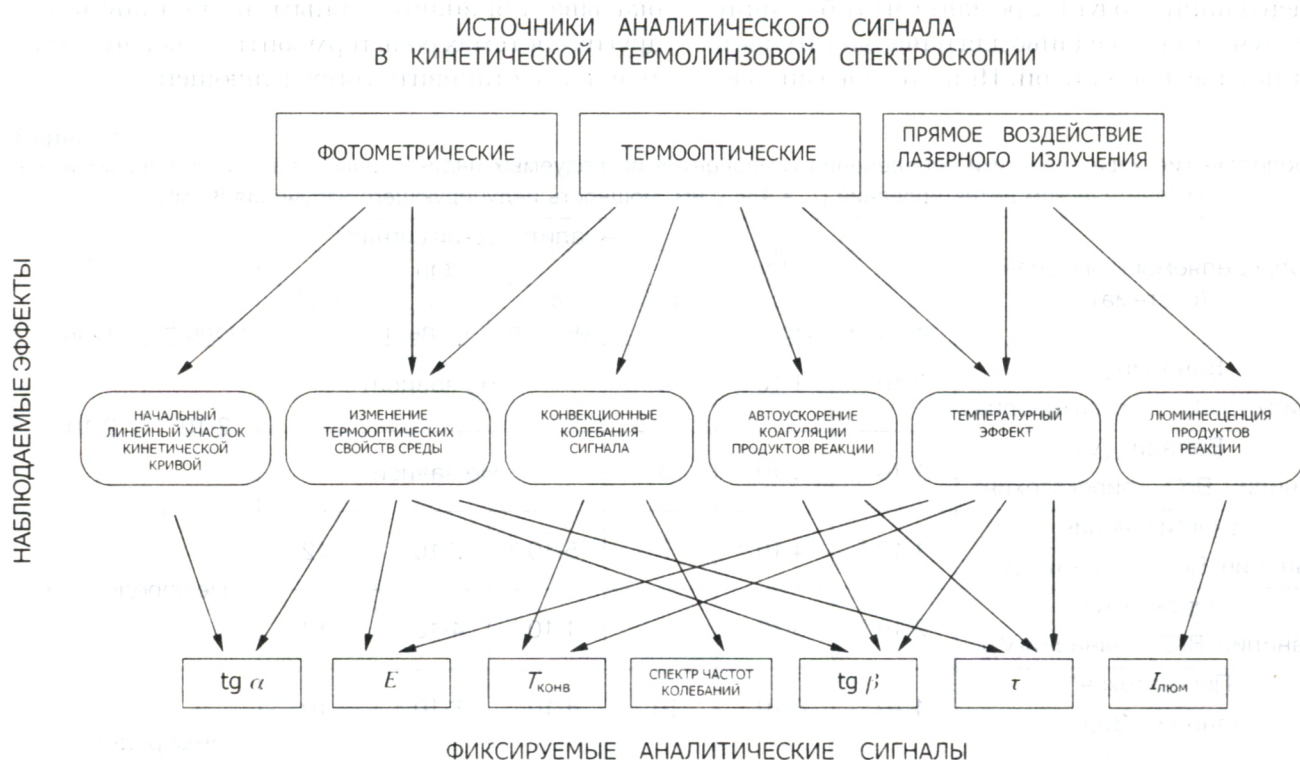


Рис.2. Классификация аналитических сигналов при термолинзовом детектировании

Из фотометрических источников аналитической информации, как и в традиционной спектрофотометрии, для определения компонентов реакции можно использовать наклон начального участка кинетической кривой ( $\text{tg } \alpha$ ) (рис.3).

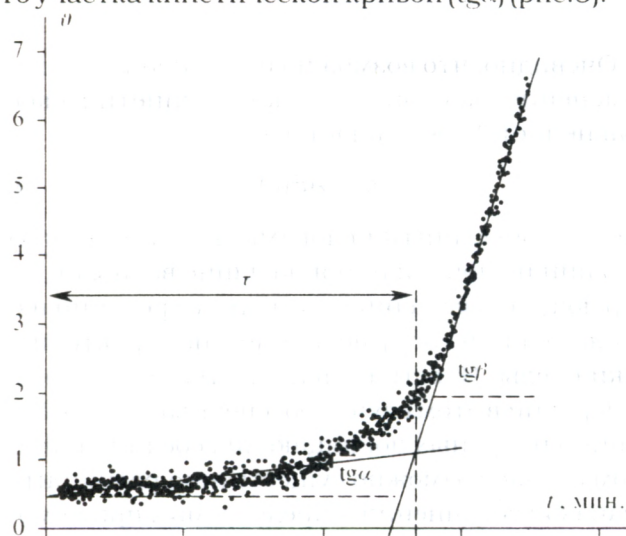


Рис.3. Зависимости термолинзового сигнала  $\Delta I$  от времени для окисления  $1 \cdot 10^{-2}$  М анилина бромат-ионами ( $3 \cdot 10^{-2}$  М) в присутствии ванадия (V) ( $4 \cdot 10^{-7}$  М);  $\lambda_{\text{ex}} = 488,0$  нм, мощность индуцирующего излучения 80 мВт

Данные по определению ванадия (V) (методика 1), 8-оксихинолина и пирокатехина как его активаторов (методика 2) по реакции окисления анилина бромат-ионами представлены в табл.3. Рост чувствительности по сравнению со спектрофотометрией составляет около двух порядков [6 – 8], в то время как теоретически прогнозируемый рост чувствительности  $E$  (уравнение (3)) в рассматриваемых условиях составляет всего 20. Это объясняется тем, что в большинстве исследуемых систем происходит образование коллоидных растворов продуктов реакции (табл.2), что вызывает рост плотности и увеличение температурного градиента показателя преломления  $dn/dT$  и уменьшение теплопроводности среды. Такое изменение термооптических характеристик среды значительно увеличивает силу термолинзового эффекта (уравнение (4)), что приводит к существенному выигрышу в чувствительности по сравнению с традиционной спектрофотометрией. В частности, это позволило снизить пределы обнаружения ванадия (V) в 110 раз [6].

Таким образом, вместо традиционных «фотометрических» термолинзовых измерений



$$\vartheta(c) = EA(c), \quad (7)$$

где  $E = \text{const}$ , мы переходим к случаю

$$\vartheta(c) = E(c)A(c), \quad (8)$$

где  $E(c)$  представляет собой линейную функцию концентрации продуктов реакции, что в большинстве случаев справедливо для начального участка кинетической кривой. Иными словами, вос-

производимая линейная зависимость  $dE/dt$  представляет собой новый аналитический сигнал. При этом, если в рассмотренном выше случае определения ванадия (V) в системе анилин-бромат вклад  $E(c)$  в общий рост чувствительности оказывается значительным, но не главным, в других системах роль термооптической чувствительности становится определяющей.

Таблица 3

Метрологические характеристики определения компонентов исследуемых индикаторных реакций при термолинзовом кинетическом детектировании ( $\lambda_{\text{ex}} = 488,0$  нм, мощность индуцирующего излучения 80 мВт)

Определяемый компонент (система)	Аналитический сигнал							$\tau$ $C_{\min'}$ моль/л	$T_{\text{конв}}$ $C_{\min'}$ моль/л
	$\text{tg}\alpha$			$\text{tg}\beta$					
	$C_{\min'}$ моль/л	$C_{\text{н'}}$ моль/л	$S_r, \%$	$C_{\min'}$ моль/л	$C_{\text{н'}}$ моль/л	$S_r, \%$			
<u>Ванадий (V)</u> (анилин, $\text{BrO}_3^-$ , 8-оксихинолин)	$3 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-9}$	4	Не зависит			$2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-10}$	
<u>Ванадий (V)</u> (анилин, $\text{BrO}_3^-$ , пирокатехин)	$1 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-9}$	3	Не зависит					
<u>8-Оксихинолин</u> (анилин, $\text{BrO}_3^-$ , ванадий (V))	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	7	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	12	Не определяли		
<u>Пирокатехин</u> (анилин, $\text{BrO}_3^-$ , ванадий(V))	$2 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$	8	$1 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-5}$	13			
<u>Пирокатехин*</u> (анилин, $\text{BrO}_3^-$ )	$4 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	10	$4 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	10	Не определяли		
<u>Анилин*</u> (пирокатехин, $\text{BrO}_3^-$ )	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	10			
<u>Пирокатехин</u> (резорцин, $\text{BrO}_3^-$ )	$3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	10	Эффект отсутствует					
<u>Резорцин</u> (пирокатехин, $\text{BrO}_3^-$ )	$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	10						

\* Одновременное определение компонентов реакций по  $\text{tg}\alpha$  и  $\text{tg}\beta$

В частности, при совместном определении резорцина и пирокатехина по реакции окисления бромат-ионами спектрофотометрические измерения не позволяют определить резорцин, т. к. молярный коэффициент поглощения продуктов его реакции составляет менее 500 л/(моль·см). Однако термолинзовые кинетические кривые характеризуются хорошей воспроизводимостью, и предел обнаружения резорцина (в отсутствие пирокатехина) составляет  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Расчеты показывают, что основной вклад в рост термолинзовой чувствительности вносит именно фактор  $E(c)$ : соотношение скоростей  $dE/dt$  к  $dA/dt$  составляет 25 : 1. Таким образом, увеличение чувствительности ТЛС за счет изменения термооптических свойств среды позволяет определять соединения, которые вообще не удается определить традиционным спектрофотометрическим методом.

Очевидно, что возможно и дальнейшее видоизменение эксперимента, когда кинетическое уравнение (8) превращается в

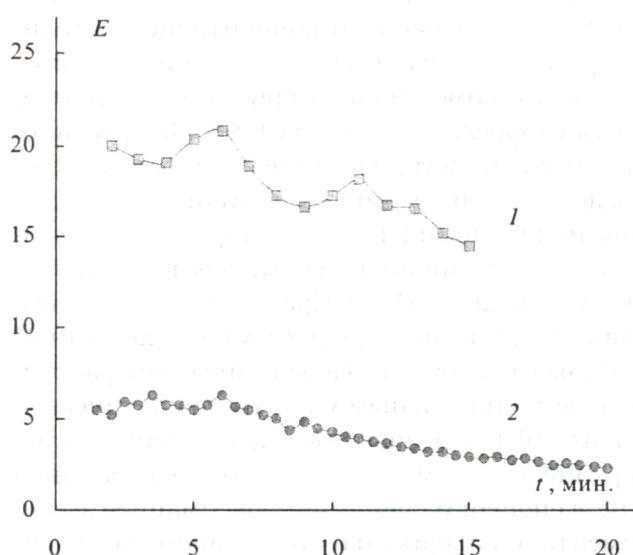
$$\vartheta(c) = AE(c), \quad (9)$$

где  $A = \text{const}$ , иными словами, когда продукты реакции не поглощаются на длине волны индуцирующего излучения, а в процессе реакции изменяются только термооптические характеристики среды. Чувствительность термолинзовых измерений в этом случае обеспечивается добавлением инертных поглощающих соединений. В этом случае возможно существенно расширить диапазон соединений, определяемых при помощи кинетических измерений. Данное направление работы может быть предметом отдельного исследования.

Еще одно следствие значительного влияния



коллоидных свойств раствора на чувствительность термолинзовых измерений заключается в возможности фундаментальных исследований реакций. В частности, сравнительное исследование некаталитической и каталитической реакций окисления анилина бромат-ионами в кислой среде с активатором 8-оксихинолином (методика 2) показало, что величины  $E$  для некаталитической и каталитической реакций отличаются в четыре раза (рис. 4). Спектрофотометр не различает этих случаев, а термолинзовая спектрометрия может быть использована для исследования этого явления, которое, по всей вероятности, связано с различным характером образования и роста коллоидных частиц продуктов реакции в каталитической и некаталитической реакциях.

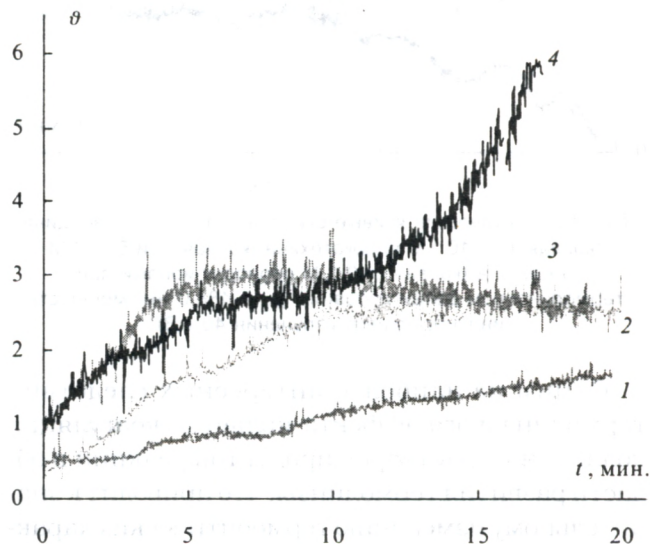


**Рис. 4.** Зависимость отношения термооптического сигнала  $E$  от времени для некаталитического окисления  $1 \cdot 10^{-2}$  М анилина бромат-ионами ( $3 \cdot 10^{-2}$  М) (кривая 1) и в присутствии ванадия(V) ( $4 \cdot 10^{-7}$  М) и 8-оксихинолина ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) (кривая 2);  $\lambda_e = 488,0$  нм, мощность индуцирующего излучения 40 мВт

Однако образование тонкодисперсных коллоидных растворов приводит к значительно более существенному изменению термооптического эксперимента по сравнению с традиционной спектрофотометрией, чем мы рассматривали до сих пор. Прежде всего, одной из основных сложностей при проведении термолинзового эксперимента является проблема учета конвекции, поскольку она играет роль серьезного мешающего фактора, размывая нагретую лазерным излучением часть образца и снижая чувствительность определения [20]. В большинстве случаев конвекционные потоки вызывают также синусоидальные колебания термолинзового сигнала с амплитудой, зависящей от оптической плотности

среды, и периодом, зависящим от свойств растворителя (плотности, теплопроводности и теплоемкости), что снижает также и воспроизводимость термолинзовых определений [2, 4].

Однако в кинетических термолинзовых измерениях конвекционные колебания возможно использовать как источник аналитической информации. Например, для системы анилин–бромат конвекционные колебания имеют переменный период, линейно возрастающий во времени (рис. 5) вследствие постепенного изменения термооптических свойств среды, вызванного образованием коллоидного раствора продуктов окисления анилина. Исследования показали, что скорость роста периода конвекционных колебаний зависит от концентрации восстановителя, катализатора и активатора. Предел обнаружения ванадия (V) по данному параметру составил  $2 \cdot 10^{-10}$  М, что совпадает по порядку величины с пределом обнаружения, рассчитанному по  $\text{tg} \alpha$  (табл. 3).



**Рис. 5.** Кривые зависимости термолинзового сигнала от времени для некаталитического окисления  $1 \cdot 10^{-2}$  М анилина бромат-ионами ( $3 \cdot 10^{-2}$  М) (кривая 1) в присутствии ванадия (V) ( $4 \cdot 10^{-7}$  М) (кривая 2) и в присутствии активаторов его каталитической активности ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) (кривая 3 — 8-оксихинолин, кривая 4 — пирокатехин);  $\lambda_e = 488,0$  нм, мощность индуцирующего излучения 40 мВт

В системе фенолы–периодат наблюдаются еще более сложные эффекты, связанные с конвекционными колебаниями термолинзового сигнала (табл. 2). Для резорцина (рис. 6, кривая 1) наблюдаются колебания с увеличивающимся периодом. На кинетических кривых для пирокатехина и *о*-крезола (рис. 6, кривые 2 и 3 соответственно) наблюдаются конвекционные колебания с постоянным периодом, сильно различающимся для рассматриваемых фенолов. Иными словами, при термолинзовом детектировании можно говорить о характерных эффектах для



каждого из фенолов, которые могут быть представлены, например, в виде фурье-спектров конвекционных колебаний, тогда как при спектрофотометрических измерениях все фенолы неразличимы. Таким образом, при помощи термолинзовой спектроскопии оказывается возможным на качественном уровне различать вещества со сходными химическими свойствами, что может быть использовано при разработке метода селективного кинетического определения.

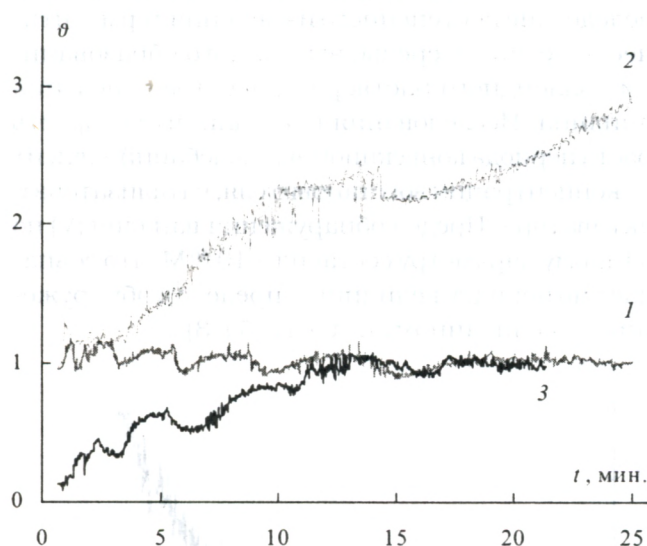


Рис.6. Кинетические кривые окисления  $1 \cdot 10^{-2}$  М резорцина (кривая 1),  $5 \cdot 10^{-4}$  М пирокатехина (кривая 2) и  $5 \cdot 10^{-3}$  М о-крезола (кривая 3) 0,1 М периодат-ионами при термолинзовом детектировании ( $\lambda_0 = 488.0$  нм, мощность индуцирующего излучения 40 мВт)

Одним из наиболее интересных следствий термолинзового эффекта является коагуляция коллоидных растворов продуктов реакции в области развития термолинзы, что приводит к значительному изменению термооптических характеристик среды. Это приводит к увеличению термолинзового эффекта, что в еще большей мере приводит к ускорению коагуляции, и вновь значительно усиливает термолинзовый эффект, и т.д. Таким образом, имеет место эффект автоускорения коагуляции продуктов реакции в лазерном луче, что является специфическим проявлением термолинзового эффекта в рассматриваемой индикаторной системе [5]. Как следствие ход кривой зависимости термолинзового сигнала через время  $t$  начинает отклоняться от линейной зависимости с  $\text{tg}\alpha$  (рис. 3). В этих условиях лазерное излучение непосредственно не влияет на протекание реакции [5].

Кривую, соответствующую процессу коагуляции коллоидного раствора продуктов реакции, можно аппроксимировать линейной зависимостью с углом наклона  $\beta$ . Еще одним параметром

кинетической кривой является время  $t$  отклонения кинетической кривой от линейности  $\text{tg}\alpha$  с момента начала реакции (рис.3). Эксперименты показали, что величина  $t$  обратно пропорциональна концентрациям окислителя, восстановителя и катализатора (коэффициенты корреляции 0,96 и выше). Предел обнаружения ванадия (V) по данному параметру составляет  $2 \cdot 10^{-9}$  М. Хотя эта величина уступает пределам обнаружения ванадия (V) по другим параметрам термолинзовой кинетической кривой (табл.2), мы считаем, что использование этой характеристики перспективно, в частности, для одновременного определения компонентов системы (см. ниже).

Исследования второго параметра ( $\text{tg}\beta$ ) показали, что его величина прямо пропорциональна концентрациям органического восстановителя и активатора и в диапазоне концентраций  $n \cdot 10^{-9}$  —  $n \cdot 10^{-7}$  М не зависит от концентрации катализатора и окислителя. Соответствующие градуировочные зависимости характеризуются коэффициентами корреляции не менее 0,96. Мы использовали этот параметр для определения активаторов. Пределы обнаружения составили  $5 \cdot 10^{-6}$  М для 8-оксихинолина и  $1 \cdot 10^{-5}$  М для пирокатехина, минимальные величины  $s_r$  составляют 0,12 и 0,13 соответственно (табл.3). Пределы обнаружения и нижние границы определяемых содержаний оказываются почти в два раза ниже, чем рассчитанные по начальным участкам кинетических кривых [5]. Более низкая воспроизводимость измерений в данном случае объясняется линейной (а не экспоненциальной) аппроксимацией экспериментальной кривой и отсутствием учета конвекционных колебаний.

Таким образом, мы имеем два параметра кинетической кривой ( $\text{tg}\alpha$  и  $\text{tg}\beta$ ), которые могут быть использованы в качестве аналитических сигналов (с одинаковой чувствительностью) для определения двух компонентов смеси из одной пробы. При некаталитическом окислении смесей анилина и пирокатехина бромат-ионами получено, что данные параметры описываются уравнениями

$$\text{tg}\alpha = k_{01} + k_{11}c_{\text{анил}} + k_{21}c_{\text{пиро}}, \quad (10)$$

$$\text{tg}\beta = k_{02} + k_{12}c_{\text{анил}} + k_{22}c_{\text{пиро}} + k_{32}c_{\text{анил}}^2 + k_{42}c_{\text{пиро}}^2 + k_{52}c_{\text{анил}}c_{\text{пиро}}. \quad (11)$$

Решив систему двух уравнений (10) и (11) относительно двух неизвестных  $\text{tg}\alpha$  и  $\text{tg}\beta$ , можно определить концентрации обоих компонентов. Пределы обнаружения анилина и пирокатехина составляют  $4 \cdot 10^{-5}$  и  $8 \cdot 10^{-5}$  М, что всего вдвое уступает пределам обнаружения данных соединений из индивидуальных растворов.



Автоускорение коагуляции может быть использовано также и для уточнения механизма исследуемых реакций. В частности, пирокатехин может не только проявлять активирующее действие, но и окисляться бромат-ионами непосредственно, а 8-оксихинолин участвует в данной реакции только как активатор [21–23]. Из спектрофотометрических измерений, где существует только один аналитический параметр  $\text{tg}\alpha$ , невозможно дать точный ответ, окисляется ли в рассматриваемых условиях пирокатехин непосредственно бромат-ионами. В случае же термолинзовой спектрометрии, имея три аналитических сигнала  $\text{tg}\alpha$ ,  $\text{tg}\beta$  и  $\tau$ , можно сделать более существенные заключения, а именно: в случае пирокатехина не только увеличивается наклон начальных участков ( $\text{tg}\alpha$ ), но уменьшается время образования коллоидного раствора ( $\tau$ ) и увеличивается угол наклона кривых, соответствующих процессу автоускорения коагуляции ( $\text{tg}\beta$ ), что говорит об увеличении суммарной концентрации восстановителя. Все три фактора в совокупности позволяют с большей достоверностью считать, что в этих условиях ( $c_{\text{ини}} = 1 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{BrO}_3} = 3 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{V}} = 4 \cdot 10^{-7}$  М) пирокатехин непосредственно окисляется бромат-ионами.

Величина  $\text{tg}\beta$  зависит от мощности лазерного излучения. При малых значениях (менее 40 мВт) ее не хватает для значимого влияния на процесс коагуляции продуктов реакции, и отклонения от линейной зависимости  $\text{tg}\alpha$  нет. При увеличении мощности излучения (40–60 мВт) коагуляция коллоидного раствора начинает происходить, но конвекционные процессы вызывают постоянный отток образовавшегося коллоидного раствора, и автоускорения коагуляции не происходит. Наконец, начиная с мощности индуцирующего излучения около 60 мВт скорость образования коллоидного раствора начинает превосходить скорость оттока частиц в лазерном луче, что приводит к автоускорению процесса коагуляции и резкому росту сигнала. Можно показать, что зависимости как  $1/t$ , так и  $\text{tg}\beta$  от мощности индуцирующего излучения имеют экспоненциальный характер. Иными словами, условия проведения термооптических измерений существенно сказываются на характере кинетических кривых за счет различного действия на параметры кривой:

$$\text{tg}\alpha \sim A(c)E_0(c)P, \quad (12)$$

$$\text{tg}\beta \sim A(c)E_0(c)e^P. \quad (13)$$

Таким образом, варьирование мощности излучения оказывается достаточно тонким инструментом управления термооптическим кинети-

ческим экспериментом по сравнению с изменением состава реакционной среды. Это может быть использовано для более точного определения индивидуальных компонентов. В качестве примера продолжим рассмотренный выше пример о двоякой роли пирокатехина в системе анилин-бромат. Эксперименты показывают, что одинаковые значения  $\text{tg}\beta$  для каталитической реакции ( $c_{\text{ини}} = 1 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{BrO}_3} = 3 \cdot 10^{-2}$  М,  $c_{\text{V}} = 4 \cdot 10^{-7}$  М) достигаются при мощности лазерного излучения 40 мВт при активирующем действии  $1 \cdot 10^{-3}$  М пирокатехина, 65 мВт – при  $1 \cdot 10^{-3}$  М 8-оксихинолина и 80 мВт в отсутствие активаторов. Это означает, что в данных условиях достигаются равные значения произведения мощности излучения на скорость образования продуктов  $P_{\text{ТЛ}} \cdot dc_{\text{прод}}/dt$ . Можно оценить соотношение концентраций продуктов реакции в этих трех случаях, которое составляет 4 : 1.5 : 1. Эта пропорция показывает, что если увеличение концентрации продуктов в случае 8-оксихинолина хорошо соответствует прогнозируемому увеличению скорости реакции за счет его активирующего действия на ионы катализатора, то в случае пирокатехина налицо увеличение суммарной скорости реакции из-за большего количества органического восстановителя. Таким образом, вывод о непосредственном окислении пирокатехина бромат-ионами подтверждается.

До сих пор речь шла только о термолинзовом эффекте и его следствиях, однако он может сопровождаться и другими явлениями, в частности рассеянием лазерного излучения в случае образования грубодисперсных систем продуктов реакции, что наблюдается при высоких концентрациях реагирующих компонентов. В этом случае уравнение (8) трансформируется в

$$\vartheta(c) = 2,303E_0(c)P_{\text{ТЛ}}A(c), \quad (14)$$

где  $P_{\text{ТЛ}}$  — эффективная мощность лазерного излучения (то есть доля лазерного излучения, непосредственно индуцирующего термолинзу). Поскольку значение аналитического сигнала  $\vartheta$  прямо пропорционально произведению концентрации фотометрируемых продуктов реакции на эффективную мощность индуцирующего лазерного излучения, то с ростом концентрации рассеивающих частиц термолинзовый сигнал  $E_0A$  увеличивается, но повышается также и светорассеяние, что уменьшает эффективную мощность лазерного излучения. С другой стороны, зависимость  $dP_{\text{ТЛ}}/dt$  представляет собой еще один (турбидиметрический) сигнал, который может быть учтен (или использован) при помощи известного уравнения



$$\lg(P_{\text{тл}}/P_e) = K' cl d^3 / (d^4 + \alpha \lambda^4), \quad (15)$$

где  $K'$  и  $\alpha$  — константы, зависящие от свойств и природы суспензии;  $l$  — толщина поглощающего слоя;  $d$  — средний диаметр частиц суспензии [24].

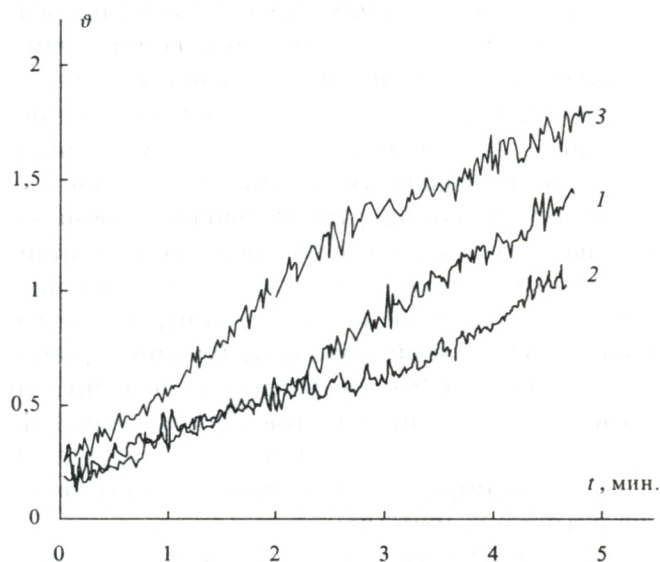
Однако и в этом случае ситуация в термооптических экспериментах отличается от фотометрического эксперимента, где нефелометрический и фотометрический сигналы независимы, поскольку скорости роста и образования частиц суспензий значительно сказываются на чувствительности термолинзовых измерений  $E$ .

Например, для некаталитической реакции окисления анилина бромат-ионами происходит спад с  $E = 20$  до 15 на фоне конвекционных колебаний (рис.4). Для каталитической реакции с активатором пирокатехином (рис.4) значение этого отношения в начале реакции примерно равно 5, затем наблюдается линейный спад до  $E = 2$  за 15 мин. В случае использования 8-оксихинолина как активатора каталитической активности ванадия (V) значение  $E = 30$  практически не меняется в ходе реакции. Наиболее интересен тот факт, что для каталитической реакции в присутствии пирокатехина (кривая 2) величина  $E$  много меньше значения для некаталитической реакции  $E = 20$  и она снижается в ходе реакции. Это означает, что термооптический сигнал  $E$  является функцией как свойств коллоидной системы (число и размер частиц), так и эффективной мощности лазерного излучения. В зависимости от природы активатора в ходе реакции преобладает увеличение концентрации коллоидных продуктов и рост  $E$  (8-оксихинолин) или уменьшение эффективной мощности за счет светорассеяния (пирокатехин), и результирующая кривая зависимости термолинзового сигнала  $\vartheta$  (рис.7) оказывается выше или ниже кривой для реакции в отсутствие активаторов.

Аналогичные эффекты обнаружены и для системы фенолы–периодат. При этом для о-крезола и пирокатехина величина термооптического сигнала  $E$  в начале измерений соответствует теоретическому, в то время как для фенола она выше за счет быстрого образования коллоидного раствора, а для резорцина — ниже. Интересно отметить, что воздействие температурного эффекта на пирокатехин (наиболее реакционно-способный из исследованных фенолов в данной реакции) оказывается минимальным.

К сожалению, в описываемых экспериментах пока не удалось получить количественных данных из-за наложения двух противоположных эффектов — роста фотометрического и падения тер-

мооптического сигнала. Это может быть предметом дальнейших исследований. Кроме того, принципиально возможно использование термолинзового спектрометра для одновременных термооптических ( $E$ ,  $A$ ) и нефелометрических (а не турбидиметрических) измерений (за счет установки второго детектора), что может существенно увеличить точность учета светорассеяния и расширения возможности комбинированных термолинзовых измерений.



**Рис.7.** Кривые зависимости термолинзового сигнала  $\vartheta$  от времени для окисления  $1 \cdot 10^{-2}$  М анилина бромат-ионами ( $3 \cdot 10^{-2}$  М) в присутствии ванадия (V) ( $4 \cdot 10^{-7}$  М) в отсутствие 8-оксихинолина (кривая 1) и в его присутствии на уровне  $1 \cdot 10^{-4}$  М (кривая 2) и  $1 \cdot 10^{-3}$  М (кривая 3);  $\lambda_e = 488,0$  нм, мощность индуцирующего излучения 40 мВт

Здесь же, на наш взгляд, стоит остановиться, хотя и менее подробно, еще на одном потенциальном сочетании методов. Найдено, что окисление смесей пирокатехина и резорцина бромат-ионами сопровождается образованием люминесцирующих продуктов. При этом спектр люминесценции зависит от соотношения пирокатехина и резорцина: в данном случае окисление индивидуальных веществ не приводит к образованию люминесцирующих продуктов. Данные явления наблюдались, по-видимому, впервые (в литературе описан метод определения резорцина по его окислению в присутствии пирокатехина, основанный на образовании окрашенного продукта окисления обоих фенолов, однако упоминания о люминесцирующих и коллоидных растворов в этом случае нет [25]). В данном случае уравнение (8) выглядит следующим образом:

$$\vartheta(c) = (1 - \varphi)E(c)A(c), \quad (16)$$

где  $\varphi$  — квантовый выход люминесценции. Как и в предыдущем случае, в системе есть три сигнала



ла, которые могут быть использованы для одновременного определения компонентов системы. Достиженные пределы обнаружения резорцина и пирокатехина равны соответственно  $3 \cdot 10^{-5}$  и  $1 \cdot 10^{-4}$  М. Аналогично предыдущему случаю за счет установки второго детектора возможно использование прибора для комбинированных термолинзовых и флуориметрических измерений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в термолинзовых экспериментах проявляются различные эффекты (коагуляция коллоидных растворов, рассеяние света и т.п.), которые можно использовать как источники новых сигналов, дополняющих традиционные фотометрические измерения. В результате термолинзовая спектроскопия предоставляет существенно больший объем информации, чем спектрофотометрические кинетические кривые, что позволяет одновременно повысить чувствительность определения и расширить диапазон задач, решаемых кинетическими методами. Сочетание термолинзовой спектроскопии и кинетических

методов анализа может также служить для создания уникальных термолинзовых методик, позволяющих определять несколько компонентов из одной пробы, проводить селективное определение близких по свойствам веществ, а также изучать фундаментальные характеристики и механизмы реакций. По всей видимости, в специфических эффектах, появляющихся в термооптических экспериментах, — одновременном детектировании нескольких аналитических сигналов и использовании термолинзового эффекта не как пассивного способа детектирования, но как активной составной части аналитического метода —, возможно, и следует искать «особый путь» аналитической термолинзовой спектроскопии. В наших дальнейших исследованиях мы предполагаем расширить число индикаторных систем для более тщательного изучения наблюдаемых эффектов.

*Работа осуществлена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, гранты № 98-03-32827а и № 01-03-33149а.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сверхчувствительная лазерная спектроскопия / Под ред. Д. Клайджера. М.: Мир, 1986. 519 с.
2. Гришко В.И., Гришко В.П., Юделевич И.Г. Лазерная аналитическая термолинзовая спектроскопия. Новосибирск: Ин-т неорганической химии СО РАН, 1992. 322 с.
3. Snook R.D., Lowe R.D. Thermal Lens Spectrometry. A Review // *Analyst*. 1995. V.120. P.2051–2068.
4. Bialkowski S.E. Photothermal Spectroscopy Methods for Chemical Analysis. New York: Wiley, 1996. 584 pp.
5. Thermal Lens Determination of Vanadium(V) and its Activators by Oxidation of Aniline by Bromate Ions/ M.A.Proskurnin, N.V.Osipova, V.V.Kuznetsova, E.K.Ivanova, A.G.Abronskin // *Analyst*. 1996. V.121, №4. P.419–423.
6. Применение термолинзовой спектроскопии в кинетических методах анализа на примере реакции окисления анилина бромат-ионами, катализируемой ионами ванадия (V) / В.В.Кузнецова, М.А.Проскурнин, Н.Ю.Рагозина, С.В.Пахомова // *Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия*. 2000. Т.41, № 3. С.178–182.
7. Определение ванадия (V) и 8-оксихинолина по реакции окисления анилина бромат-ионами в сильно-кислой среде при помощи спектрофотометрии и термолинзовой спектроскопии/ М.А.Проскурнин, А.А.Шелепчиков, В.В.Кузнецова, О.А.Свиридова, Н.В.Осипова // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2000. Т.41, №4. С.247–250.
8. Определение *p*-аминофенола в парацетамолу по реакции с резорцином при помощи термолинзовой спектроскопии / М.А.Проскурнин, Н.В.Орлова, А.В.Пихтарь, В.В. Кузнецова // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия*. 2001. Т.42, №1. С.30–32.
9. Определение *p*-аминофенола в парацетамолу по реакции с резорцином при помощи термолинзовой спектроскопии/Н.С.Евтушенко, М.А.Проскурнин, Н.В.Орлова, А.В.Пихтарь, В.В.Кузнецова//*Ведомости Министерства здравоохранения РФ*. 2000. №3. С.84–86.
10. The Determination of Parameters of Analytical Reactions by Thermal Lensing / M.A.Proskurnin, V.V.Chernysh, M.Yu.Kononets, S.V.Pakhomova, V.V.Kuznetsova // *Anal. Sci*. 2001. V.17. P.S19–S22.
11. Investigation of Kinetic Analytical Systems by Thermal Lensing / M.A.Proskurnin, N.V.Orlova, M.V.Fedyaev, V.A.Samburova, V.V.Kuznetsova // *Anal. Sci*. 2002. V.18. В печати.
12. Марк Г., Рехниц Г. Кинетика в аналитической химии. М.: Мир, 1972. 245 с.
13. Fresco J., Freiser H. Solubilities of Certain Divalent Metal Complexes of 8-Quinolinol and Substituted 8-Quinolinols in Aqueous Media // *Anal. Chem*. 1964. V.36. P.372–374.
14. Johnston W.D., Freiser H. Structure and Behavior of Organic Analytical Reagents. III. Stability of Chelates of 8-Hydroxyquinoline and Analogous Reagents // *J. Am. Chem. Soc*. 1952. V.74. P.5239–5242.
15. Pedersen K.J. Studies of Complex Formation between Aniline and Picrate Ion by Solubility Measurements // *J. Am. Chem. Soc*. 1934. V.56. P.2615–2619.



16. Проскурнин М.А., Аброскин А.Г. Оптимизация параметров оптической схемы в двухлазерной термолинзовой спектроскопии // Журн.аналит. химии. 1999. Т.54, №5. С.460–468.
17. Яцимирский К.Б. Кинетические методы анализа. М.: Химия, 1967. 176 с.
18. Bontschev P.R. Kinetic Investigations on Some Analytical Catalytic Processes // Mikrochim. Acta. 1962. P.592–598.
19. Photothermal Temperature Control of a Chemical Reaction on a Microchip Using an Infrared Diode Laser / M.N.Slyadnev, Yu.Tanaka, M.Tokeshi, T.Kitamori // Anal. Chem. 2001. V.73. P.4037–4044.
20. Buffett C.E., Morris M.D. Convective Effects in Thermal Lens Spectroscopy // Appl. Spectrosc. 1983. V.37, № 5. P.455–458.
21. Рябчиков Д.И., Лазарев А.И., Лазарева В.И. Фотометрическое определение микропримесей в рении и его препаратах // Журн. аналит. химии. 1964. Т.19. С.1110–1116.
22. Назаренко В.А., Бирюк Е.А. Колориметрическое определение ванадия при помощи каталитической реакции // Журн. аналит. химии. 1955. Т.10, №1. С.28–31.
23. Шустова М.Б., Назаренко В.А. Анализ чистых металлов. Определение примеси ванадия в титане // Завод. лабор. 1960. Т.26, №12. С.1339–1341.
24. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. М.: Химия, 1974. 558 с.
25. Алексеева М.К., Андонов Б.Е., Гувиц С.С. Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений. М.: Госхимиздат, 1954. 353 с.

\* \* \*